

多维气相色谱-质谱法高灵敏度测定 汽油中的含氧化合物

Hight Sensitive Determination of Oxygenates in Gasoline by Using Multi-dimensional GCMS System

陈志凌 胡家祥 曹磊

岛津国际贸易(上海)有限公司北京分析中心(北京 100020)

摘要: 介绍多维气相色谱-质谱联用仪用于检测汽油中13种氧化物的方法。该方法可以对汽油中的氧化物进行准确的定性定量分析。

关键词: 汽油 氧化物 电子压力控制(APC) 气相色谱-质谱联用仪 多维色谱

Abstract: The article shows you how to analyze thirteen kinds of oxygenates in gasoline by Multi-dimensional GCMS. The method can qualitative and quantitative oxygenates compound of the gasoline sample.

Key words: Gasoline Oxygenate Auto pressure control GCMS Multi-dimensional- GC

1 前言

从色谱作为分离技术出现至今,这项分离技术已经应用发展了100多年。现在的色谱柱制造技术,使色谱柱的柱效大幅提高,分离能力进一步增强。但是大多数实际样品的成分是很复杂的,由几百甚至上千种化合物构成,即使色谱柱的分离能力再强,使用一根色谱柱分离这些化合物也是一件很困难的事。随着气相色谱仪电子压力控制的出现,以及计算机的高速发展,出现了多维色谱(Multi-dimensional GC)技术,使用两根或更多根色谱柱分离复杂基质的样品,可以增强色谱柱的分离能力,提高分离效果。多维色谱技术是一个很有用的工具,这种技术可以用于环境、食品安全和石化等多种领域的复杂样品分析,多维色谱不仅可以提高分离能力,而且可以缩短样品的分析时间,轻松实现预切、中心切割和反吹等功能。在多维气相色谱仪的基础上,实现了将这种技术安装到气相色

谱质谱联用仪上,开发了多维气相色谱-质谱法高灵敏度测定汽油中的含氧化合物这一分析方法。

传统的多维气相系统使用六通阀切换系统,如图1所示,通过六通阀转动,切换分析柱流路,最终得到分析组分。

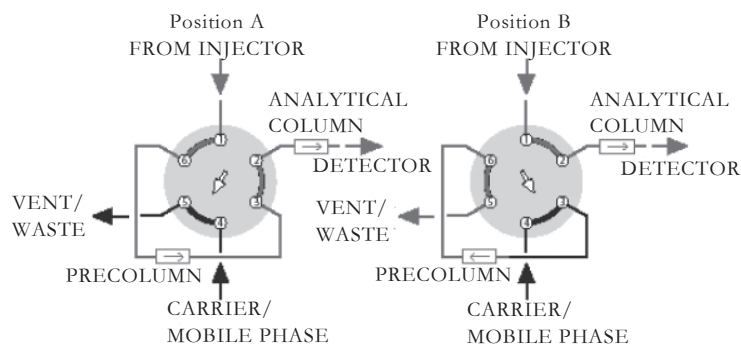


图1 传统的六通阀切换系统

2 试验对比过程

传统的六通阀切割系统需要单独安装,而且切割

的保留时间会有偏差,而使用电子压力控制装置可以轻松控制载气的压力和流量,通过改变载气的压力,来控制化合物在系统中的流动方向。电子压力控制装置可以取代传统的阀切换系统安装在GC/GCMS上。不使用传统的六通阀切换系统,也可以做到预切、中心切割和反吹系统。

图2是简单的电子压力控制系统的简单流程图。对这个系统进行了实际应用分析,分析汽油中的苯和甲苯,色谱图如图3所示。对汽油样品进行了反吹,把汽油中重烃组分从系统中反吹出系统,整个分析过程只有4min,大大缩短了样品的分析时间。

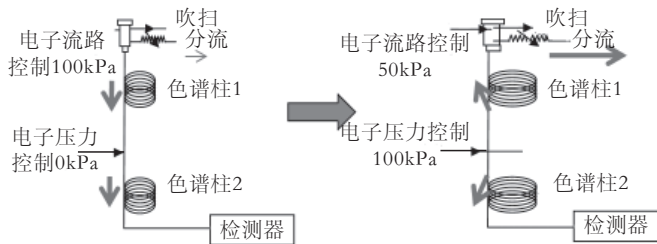


图2 电子压力控制装置

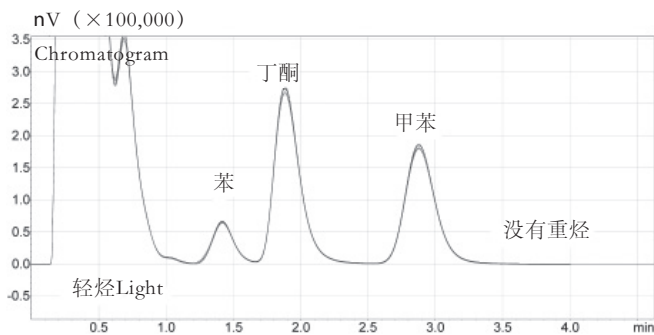


图3 汽油中苯和甲苯的色谱图

柱转换阀是由定子和转子组成的,结构如图4所示,定子和转子是紧密结合压在一起的,但是它们之间有一定的缝隙,质谱方向是高真空的状态,所以在分析样品的时候会有一部分空气经这个缝隙进入到真空系统,影响质谱的高真空状态,并且干扰样品的分析。因此,传统的阀切换系统不能够安装在GCMS系统!

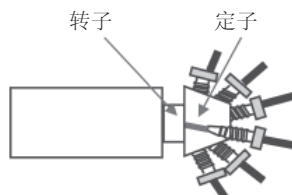


图4 切换阀的结构

将电子压力控制系统安装在GCMS QP-2010气质联用仪上,其外观如图5所示。将这个系统应用于汽油中氧化物含量的分析。首先分析了汽油中的化合物在不同极性的色谱柱中的流出顺序。汽油中的氧化物在极性色谱柱中与C6~C8流出的时间接近,在非极性色谱柱中与C4~C5的流出时间接近,根据这个流出顺序,制定了系统的安装结构,以及建立分析方法。GCMS氧化物分析系统流程图如图6所示。

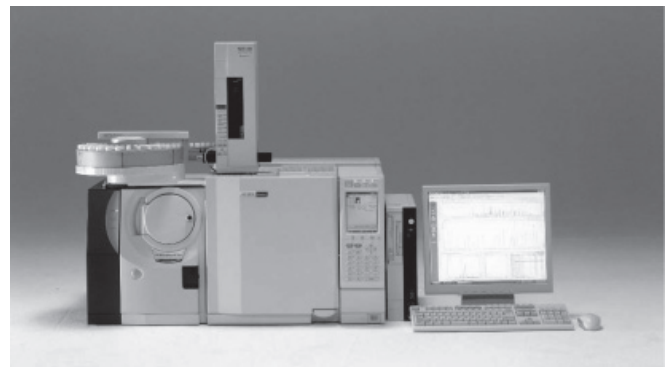


图5 GCMS QP-2010

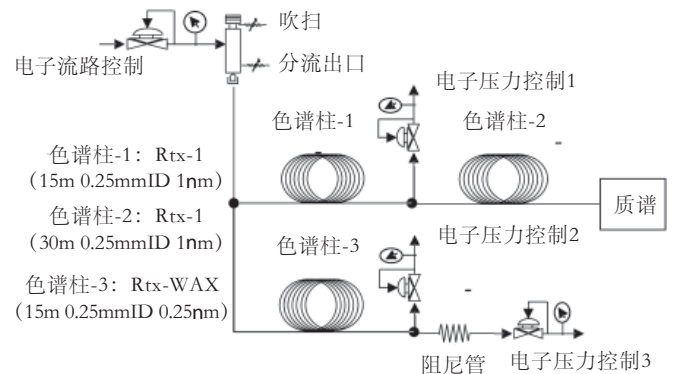


图6 GCMS氧化物分析系统流程图

汽油中氧化物分析的条件为:

预分析柱: Rtx-wax 15m×0.25mm×0.25μm

Rtx-1ms 15m×0.25mm×1.0μm

主分析柱: Rtx-1ms 30m×0.25mm×1.0μm

载气: 氦气

载气控制: (恒压) 100kPa

压力控制: APC1 120kPa APC2 130kPa

APC3 10kPa

进样口温度: 200°C

进样模式: 分流进样 (1: 5)

程序升温: 35°C (8min) 5°C/min

50°C (1min) 20°C/min
170°C (2min)

离子源温度: 200 °C

传输线温度: 200 °C

离子源: 电子轰击源 (EI)

进样量: 1 μ l

3 分析结果

如果使用普通的气相色谱仪分析样品, 只能通过化合物在色谱柱上的保留时间来作为定性依据, 而使用气相色谱-质谱联用仪分析样品, 不仅有化合物的保留时间, 还有化合物的质谱图这两种手段用来确定化合物的性质。而且在质谱分析中还可以使用选择离子扫描的方式来分析样品, 大大降低了样品中其他化合物对目标化合物分析的干扰。从图7、图8可以看到汽油样品中的乙醇和MTBE这两种氧化物, 可以准确地看到这两种化合物的质谱图。本系统不仅可以对汽油中的氧化物进行定量还可以准确地定性。

4 结果讨论

结合电子流量控制 (AFC) 和电子压力控制 (APC) 可以用来控制系统内载气流动的方向。在不安装阀装置的情况下, 这种技术可以实现预切、中心切割和反吹等功能。电子流路控制可以很容易地安装在普通的GC和GCMS仪器上, 通过工作站对仪器压力和时间程序进行控制, 并且可以保存为分析方法, 使分析重现性提高, 重现性达到1.1%~4.44%。系统重现性试验结果如图9所示。电子流路控制配合多维气质联用仪, 对于复杂机制的样品分析起到很好的作用, 不仅可以对汽油中氧化物的检测下限大幅提高, 而且可以通过质谱图准确定性。这一特点克服了普通GC测定时复杂基质干扰使定性的准确度下降的问题。整个系统安装方便, 分析简便, 可以缩短分析时间, 提高分析效率。

参考文献

1 ASTM-4815 Standard Test Method for

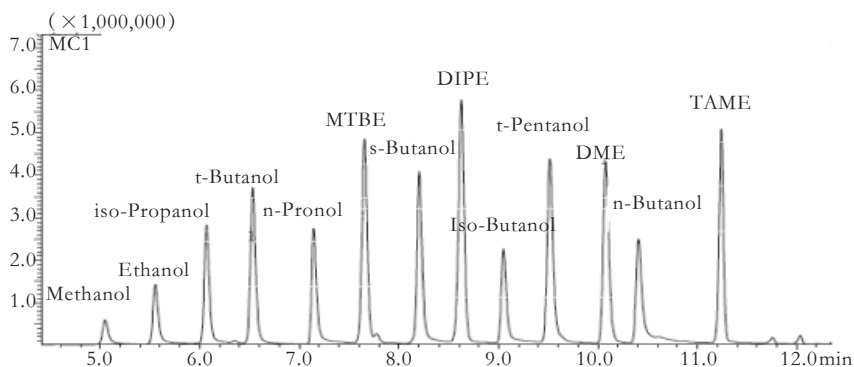


图7 氧化物标准样品TIC图

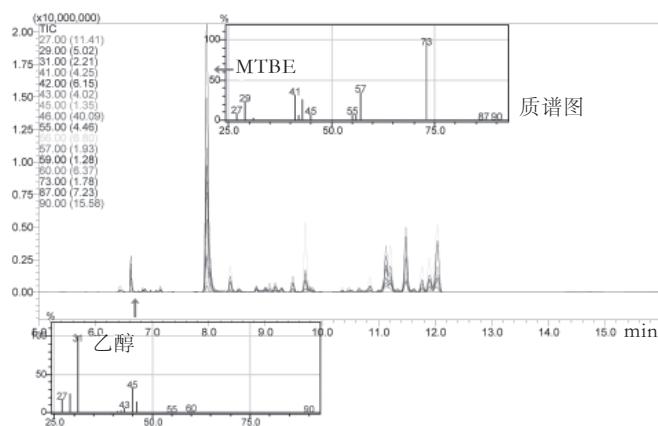


图8 汽油样品的分析结果图

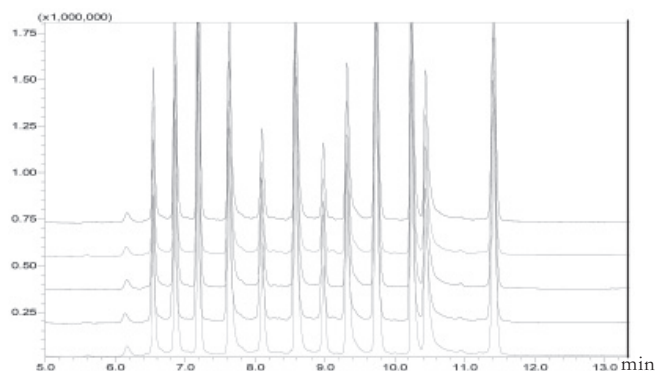


图9 系统重现性试验结果

Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography1.

作者简介: 陈志凌, 岛津公司北京分析中心GC/GCMS技术应用工程师。